Ueber Imino-, Oximinokohlensäure-ester und Hydroximsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

Genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD.
LAND BAT.
BIBL.

Von

Erich Schmidt

aus Berlin.

Tag der Promotion: 11. Februar 1914.

Referenten:

Prof. Dr. E. Fischer

Prof. Dr. Beckmann

Die Arbeit erscheint als Heft 6 der „Technischen Studien" herausgegeben von Professor Dr. H. Simon. Verlag von Gerhard Stalling, Oldenburg i. Gr.

Meiner Mutter.

Inhaltsübersicht.

Seite

Theoretischer Teil 1

Experimenteller Teil 16

Chloryliminokohlensäurediäthylester 16

Chloryliminokohlensäuredimethylester 17

Iminokohlensäurediäthylester sowie seine Umwandlungsprodukte . 18

Phenylkarbamidokohlensäurediäthylester 23

Phenylthiokarbamidokohlensäurediäthylester 24

Oximinokohlensäurediäthylester 24

Oximinokohlensäuredimethylester 27

Zyaniminokohlensäureäthylester und Diiminooxalsäurediäthylester . 28

Bis-phenylkarbamidooxalsäurediäthylester 30

Oxaminhydroximsäureäthylester 30

Azethydroximsäureäthylester 32

Jodyliminokohlensäurediäthylester 33

Chlorylacetiminoäthylester 35

Bromylacetiminoäthylester 36

Jodylacetiminoäthylester 37

Theoretischer Teil.

Durch Einleiten von Chlor in eine durch Eis gekühlte wässrig-alkoholische Zyankaliumlösung bei Gegenwart von Natriumhydroxyd erhält man nach Sandmeyer[1]) Chloryliminokohlensäureester. Hierbei soll zunächst Alkylhypochlorit, durch dessen Umsetzung mit Zyankalium das bis heute noch nicht isolierte Cyanätholin und aus diesem durch Addition von Alkohol der Iminokohlensäureester entstehen, der hierauf Chlorylierung erleidet.

$$ROCl + KCN = \overset{\text{Zyanätholin}}{ROCN} + KCl$$

$$ROCN + ROH = \overset{\text{Iminokohlensäureester}}{(RO)_2CNH}$$

$$(RO)_2CNH + NaOCl = \overset{\text{Chloryliminokohlensäureester}}{(RO)_2CNCl} + NaOH.$$

Anders verläuft der Prozeß beim Fortlassen des freien Alkalis. Es bilden sich dann nach Nef[2]) an Stelle vom Iminokohlensäureester Cyaniminokohlensäureester RO(CN)CNH und Diiminooxalester $\begin{matrix} RO \cdot CNH \\ RO \cdot CNH. \end{matrix}$ Unter den von Sandmeyer gewählten Bedingungen werden jedoch durch die oben angeführten Gleichungen nicht alle Reaktionsmöglichkeiten erschöpft, was schon aus der Ausbeute an Chloryliminokohlensäureester, die nur 27 % beträgt, hervorgeht.

Chlor wirkt bekanntlich sowohl auf Natriumhydroxyd, als auch auf Cyankalium und auf ein Gemisch der beiden Stoffe in besonderer Weise ein. Mit Natriumhydroxyd bildet es in der Kälte Chlornatrium und Natriumhypochlorit, mit Zyankalium Chlorkalium und Chlorzyan, mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd und Zyankalium aber Chlorkalium, sowie Chlornatrium und Zyan- resp. Isozyansäure.

[1]) B. 19, 862.

[2]) A. 287, 296.

$$\text{I. } 2\,NaOH + Cl_2 = NaOH + NaOCl + H_2O$$
$$\text{II. } KCN + Cl_2 = KCl + ClCN$$
$$\text{III. } NaOH + KCN + Cl_2 = HOCN + NaCl + KCl.$$

Nimmt an diesen Reaktionen Alkohol noch teil, so erscheint nach Gleichung I die Bildung von Alkylhypochlorit aus Natriumhypochlorit verständlich, weiterhin die Bildung des hypothetischen Cyanätholins aus Alkylhypochlorit und Zyankalium einerseits, nach Gleichung II aus Chlorzyan und Alkohol bzw. Natriumalkoholat andererseits. Damit ist zugleich das Auftreten des Iminokohlensäureesters erklärt. Beteiligung des Alkohols an Reaktion III aber könnte nicht zum Iminoester führen. Vielmehr wäre infolge seiner Addition an die Zyan- resp. Isozyansäure mit dem Auftreten von Urethan zu rechnen. Es fragt sich nun, ob die Gegenwart von Alkohol in dem mit Chlor behandelten Gemisch von Zyankalium und Natriumhydroxyd unter den von Sandmeyer gewählten Reaktionsverhältnissen und Bedingungen die in Gleichung III wiedergegebene Reaktion unmöglich macht. Das schien von vornherein wenig wahrscheinlich. Da nun bei jedem einzelnen Versuch erhebliche Mengen Urethan neben Chloryliminokohlensäureester gewonnen werden, darf man wohl als feststehend betrachten, daß außer der von Sandmeyer angegebenen Reaktionsfolge bei der Einwirkung von Chlor auf wässerig-alkoholisches Zyankali und Alkali mindestens noch eine andere Reaktion vor sich geht, die wahrscheinlich der Gleichung

$$NaOH + KCN + Cl_2 + ROH = NaCl + KCl + RO \cdot CO \cdot NH_2$$

entsprechend verläuft. Damit war die Ursache aufgedeckt, die bei der Darstellung des Chloryliminokohlensäureesters so ungünstig auf die Ausbeute wirkt und die wiederholten Versuche, die Reaktion für den Chlorylester quantitativ zu gestalten, hatte zunichte werden lassen. Beim quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen 80 g Natriumhydroxyd, 80 g Zyankalium, 200 g Äthylalkohol und 600 cm^3 Wasser im Sinne Sandmeyers müßten 185,9 g Chloryliminokohlensäurediäthylester entstehen. Indessen werden durchschnittlich nur 50 g entsprechend 27 % der Theorie erhalten.

Da Urethan in Wasser löslich ist, so erhält man den Chlorylester, der sich als ein in Wasser unlöslicher Körper abscheidet, frei von Urethan.

Aus dem Chloryliminokohlensäurediäthylester läßt sich durch Reduktion mittels arsenigsauren Kaliums, das, wie in vorliegender Arbeit gefunden wurde, auch durch Natriumsulfit oder Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) ersetzt werden kann, der Iminokohlensäurediäthylester leicht gewinnen. Dieser führt im Gegensatz zum Chlorylkörper als erhebliche Verunreinigung Urethan mit sich, dessen Auftreten bei dieser Reaktion von Sandmeyer und Nef nicht erkannt wurde. Zwecks tieferer Einsicht in die sich anschließende Untersuchung sei auf die Hydratbildung seitens des Iminokohlensäureesters hingewiesen, eine von Nef[1]) erkannte Erscheinung, die sich folgendermaßen veranschaulichen läßt.

Der aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz z. B. von Kalilauge abgeschiedene Iminoester führt eine reichliche Menge Wasser mit sich und scheidet auf mehrmaligen Zusatz von festem Alkali erneute Mengen Wasser so lange ab, bis er wasserfrei ist. Zur Beurteilung der mannigfachen Umwandlungen des wasserhaltigen Iminoesters scheint aber eine ganz bestimmte Anschauung über das Wesen des Hydrats, worüber sich Nef nicht geäußert hat, von wesentlichem Vorteil zu sein. Man wird nicht fehlgehen, anzunehmen, daß das Wasser zur Konstitution des Hydrats gehört, und daß ihm, durch Anlagerung von Wasser an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung im Iminokohlensäureester entstanden, folgende Formel beizulegen ist:

$$(C_2H_5O)_2CNH + HOH = (C_2H_5O)_2C{<}^{NH_2}_{OH}$$

Verbindungen verwandter Konstitutionen liegen nach Stieglitz[2]) in den Verbindungen der Iminoäther mit Chlorwasserstoff vor, die nach diesem Forscher nicht als Chlorhydrate von Iminoäthern, sondern als Chloraminoäther aufzufassen sind.

$$(R'O)RCNH + HCl = R \cdot \overset{OR'}{\overset{|}{\underset{Cl}{\underset{|}{C}}}} \cdot NH_2$$

Die Gruppierung $:C{<}^{NH_2}_{OH}$ kommt bekanntlich in Aldehydammoniaken vor und bei ihr ist nach den mit diesen Verbindungen gemachten Beobachtungen mit einer sehr leicht erfolgenden Wasserabspaltung zu rechnen. Dementsprechend muß

[1]) A. 287, 287.

[2]) American chemical Journal 21, 101.

sich der Übergang des Hydrats ins Imin einerseits mit ähnlicher Leichtigkeit vollziehen, andererseits mit Säuren Ammoniakabspaltung sich bewirken lassen, Vorgänge, die in der Tat beide am Hydrat des Iminokohlensäureesters zu beobachten sind. Aber noch eine dritte Spaltung läßt sich bei der eben angenommenen Formel für das Hydrat ohne weiteres voraussehen, nämlich die Abspaltung von Alkohol unter Bildung von Urethan, da die halbazetalartigen Gruppierungen $:C<^{OH}_{OR}$ nicht beständig sind. Diese Überlegung hat sich experimentell bestätigen lassen. Festzustellen blieb nur, unter welchen Umständen jede der drei Spaltungen zur vorwiegenden, resp. zur ausschließlichen gemacht werden könne.

$$(C_2H_5O)_2C<^{NH_2}_{OH} \begin{cases} \xrightarrow{-H_2O} (C_2H_5O)_2CNH \\ \xrightarrow{-NH_3} (C_2H_5O)_2CO \\ \xrightarrow{-C_2H_5OH} (C_2H_5O)CONH_2. \end{cases}$$

Der Übergang des Iminoesters in Urethan vollzieht sich bereits beim Kochen mit Wasser, in noch weit verstärktem Maße aber bei Gegenwart von freiem wässerigen, sowie z. B. an Kohlensäure gebundenen Alkali. An diese Umwandlung schließt sich bei Gegenwart von Alkali eine noch weitergehende Verseifung des primär gebildeten Urethans in Alkohol, Ammoniak und Kohlendioxyd.

$$NH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_2H_5OH.$$

Die Tatsache war um so überraschender, als Nef[1]) mitteilt, es sei ihm auf keine Weise gelungen, mittels wässeriger Alkalien den Iminokohlensäureester in Ammoniak und Kohlendioxyd zu spalten. Vielmehr sei erst durch Anwendung von alkoholischem Kali oder Natriumäthylat der Iminoester bei Wasserbadtemperatur im Sinne folgender Gleichung in Kaliumzyanat übergeführt worden:

$$(C_2H_5O)_2CNH + KOH = 2\,C_2H_5OH + KNCO.$$

Sicherlich ist auch bei der von Nef angegebenen Spaltung als erste Phase die Bildung von Urethan anzunehmen, an die sich dann als zweite Phase die von Mulder[2]) beobachtete Um-

[1]) A. 287, 287.

[2]) Recueil des Travaux Chimiques VI, 170.

wandlung von Urethan in Kaliumzyanat mittels alkoholischen Kalis anschließt.

$$C_2H_5O \cdot CO \cdot NH_2 + KOH = KO \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5OH$$
$$KO \cdot CO \cdot NH_2 = KNCO + H_2O.$$

Da nun, wie in vorliegender Arbeit gefunden wurde, der Iminoester beim Stehen über festem Ätzkali die gleiche Überführung in Kaliumzyanat erfährt, so ist das von Sandmeyer und Nef angewandte Ätzkali als Trockenmittel des Esters, z. B. durch Natriumsulfat zu ersetzen; zugleich ist zweifellos die Ursache für das bei der Reduktion auftretende Urethan in einer sekundären Wirkung des starken Alkalis, resp. Kaliumarsenits auf primär gebildeten Iminoester zu suchen und demnach bei seiner präparativen Darstellung möglichste Vermeidung von Temperaturerhöhung geboten.

Neben der Spaltung des Iminoesters in Urethan mittels siedenden Wassers oder Alkalien verläuft noch zum ganz geringen Teil eine zweite, nämlich in Ammoniak und Kohlensäureester, die sich ausschließlich durch verdünnte Säuren mit größter Leichtigkeit bereits in der Kälte vollziehen läßt.

Was nun die Konstitution des Chlorhydrates vom Iminokohlensäureester betrifft, das man unter guter Kühlung durch Einleiten von absolut trocknem Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische, noch besser absolut petrolätherische Lösung vom Imin erhält, so sei zunächst noch einmal auf die Stieglitzsche Formulierung der Chloraminoäther hingewiesen:

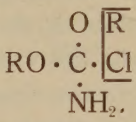
$$R \cdot \overset{OR'}{\overset{*}{C}} \cdot Cl$$
$$\underset{NH_2}{}.$$

Einen Beweis für seine Anschauung sieht Stieglitz in ihrem Zerfall beim Erhitzen in Chloralkyl und Säureamid im Sinne folgender Gleichung:

$$R \cdot \overset{O}{\overset{}{C}} \cdot \overset{\overline{R'}}{\underset{\overline{Cl}}{}} = R'Cl + R \cdot CO \cdot NH_2$$
$$\underset{NH_2}{}.$$

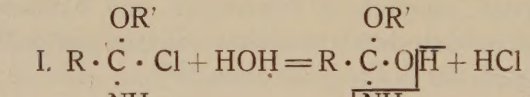
Die einwandfreie Beurteilung der Stieglitzschen Ansicht wäre auf optischem Wege möglich; denn besteht sie zu Recht, so wäre eine Trennung der Salze von Iminoäthern, die nach ihrer

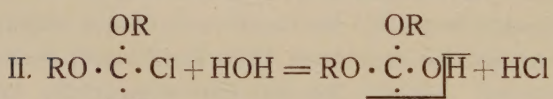
Bildung als Razemkörper vorliegen, in ihre enantiomorphen Formen anzustreben, da sie nach obiger Formel das mit einem Stern bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom besitzen. Überträgt man nun die Stieglitzsche Anschauung auf das Chlorhydrat vom Iminokohlensäureester, so erhält man folgende Formel:



Diese Verbindung zeigt außer ihrem Zerfall[1]) in Chloräthyl und Urethan mit den Chloraminoäthern im Verhalten gegen Wasser eine noch weitergehende Analogie.

Das in nachstehenden Verbindungen am Kohlenstoff haftende Chloratom besitzt ähnliche Funktion wie das α-Chloratom z. B. im Dichloräther, so daß sein Ersatz bei Gegenwart von Wasser durch Hydroxyl unter Abspaltung von Chlorwasserstoff verständlich erscheint.





Unter Bildung von Chlorammonium entsteht nunmehr nach Gleichung I Fettsäureester, nach Gleichung II, wie im vorangegangenen bereits erwähnt wurde, Kohlensäureester. Der Ersatz der beiden Äthoxyle im Iminokohlensäureester durch zwei Aminogruppen vollzieht sich durch etwa zweistündiges Kochen mit wässerigem Ammoniak.

$$(C_2H_5O)_2\ CNH + 2\ NH_3 = 2\ C_2H_5OH + (NH_2)_2\ CNH.$$

Diese Überführung des Iminoesters in Guanidin wurde von Sandmeyer[2]) als einwandfreier Konstitutionsbeweis für die erstgenannte Verbindung benutzt. Zuletzt sei noch auf die freiwillige Umwandlung hingewiesen, die reiner destillierter Iminoester nach mehrwöchigem Stehen in einer

[1]) B. 19, 862.
[2]) B. 19, 862 ff.

Einschmelzflasche bei Zimmertemperatur erleidet, wobei sich ein Körper noch unbekannter Konstitution bildet. Nach Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur erhält man aus ihm ein Zyanursäurederivat, das beim Erhitzen unter teilweiser Sublimation und Ausstoßen von Zyansäuredämpfen einen gelben Körper zurückläßt. Ein derartiger Übergang des Iminoesters in die Zyanursäurereihe ist keineswegs seltsam, zerfällt er doch nach Hantzsch und Mai[1]) beim Erhitzen auf 200° in Alkohol und Zyanursäureester.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Darstellung des Oximinokohlensäurediäthylesters von der Formel $(C_2H_5O)_2CNOH$ versucht. Die Frage nach der Existenzfähigkeit dieser bis dahin noch unbekannten Körperklasse von der allgemeinen Zusammensetzung $(RO)_2CNOH$ erschien schon insofern von gewissem Interesse, als sie sich von den Ketoximen, R_2CNOH, durch den Mehrgehalt zweier Sauerstoffatome unterscheidet.

Der von V. Meyer beobachteten Bildung von Oximen geht offenbar zunächst Anlagerung des Hydroxylamins an die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (:CO) voraus, der sich eine Wasserabspaltung anschließt, z. B.

Keton — Ketonhydroxylamin — Ketoxim

$$R_2CO + H_2NOH = R_2C{<}\begin{matrix}\boxed{OH}\\ N\boxed{H}OH\end{matrix} = R_2CNOH + H_2O$$

Ähnlich der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone gestaltet sich nach Jeanrenaud die auf Säureester, (RO)RCO, nur mit dem Unterschiede, daß bei dem Additionsprodukt nachstehender Zusammensetzung

$$\begin{matrix} & & R & & \\ & & \cdot & & \\ \boxed{R}\,O & \cdot & C & \cdot & NHOH \\ & & \cdot & & \\ & & \boxed{OH} & & \end{matrix}$$

die Tendenz der Alkoholabspaltung die der Wasserabspaltung überwiegt, worauf die sogenannten Hydroxamsäuren,

$$\begin{matrix} R \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ NHOH, \end{matrix}$$

resultieren.

---

[1]) B. 28, 2470.

Diese Anschauung von der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung ist im folgenden auf die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung übertragen worden. So wird nach erfolgter Anlagerung von Hydroxylamin an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung im Iminokohlensäurediäthylester durch die anwesende Chlorwasserstoffsäure die Abspaltung von Ammoniak vor jeder anderen bevorzugt.

$$(C_2H_5O)_2CNH + NH_2OH \cdot HCl = \left[(C_2H_5O)_2C\begin{matrix}\boxed{NH_2}\\ N\boxed{H}\boxed{OH}\end{matrix}\right] \cdot HCl$$
$$= (C_2H_5O)_2CNOH + NH_4Cl.$$

Demnach wurde aus dem Iminokohlensäurediäthylester der Oximinokohlensäurediäthylester durch Umsetzen mit Hydroxylaminchlorhydrat gewonnen.

Auch gelang es, den bequem darzustellenden Chloryliminokohlensäurediäthylester direkt in den entsprechenden Oximinoester in guter Ausbeute überzuführen und somit letztgenannte Verbindung zu einer auch in größeren Mengen leicht zugänglichen Substanz zu machen.

Diese Überführung vollzieht sich durch Schütteln des Chlorylesters mit Hydroxylaminchlorhydrat, wobei man dem Reaktionsgemisch zwecks Neutralisation der bei der Reaktion auftretenden Säure Kaliumkarbonat hinzufügt.

Ferner wurde in der soeben beschriebenen Weise aus dem Chloryliminokohlensäuredimethylester der entsprechende Oximinoester erhalten, was insofern von Bedeutung war, als sich der Herstellung von Iminokohlensäuremethylester wegen seiner großen Flüchtigkeit mit Ätherdämpfen — durch Ausäthern muß der Ester isoliert werden — erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen.

Die oben angenommene Konstitution der Oximinoester wird durch ihre Spaltung mit verdünnten Säuren in Kohlensäureester und Hydroxylaminsalz bewiesen, z. B.

$$(C_2H_5O)_2CNOH + H_2O = (C_2H_5O)_2CO + NH_2OH.$$

Diese Spaltung, die sich analog der am Iminokohlensäureester beobachteten gestaltet, ist hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der sie sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, noch insofern bemerkenswert, als die additionellen Verbindungen der

Ketoxime mit Chlorwasserstoffsäure erst bei erhöhter Temperatur hydrolisiert werden.

Eine dem Iminokohlensäurediäthylester verwandte Verbindung nachstehender Zusammensetzung $(C_2H_5O)\,CN\,CNH$ wurde, wie bereits erwähnt, von Nef[1]) als Zyaniminokohlensäureäthylester beschrieben. Die bei dieser Verbindung versuchte Oximierung mittels Hydroxylaminchlorhydrats führte zu einer Zersetzung des Zyaniminokohlensäureesters, kenntlich an dem auftretenden Blausäuregeruch, wodurch sich die zu Beginn des Versuches gehegten Bedenken, die leichte Veränderlichkeit der Zyangruppe betreffend, bestätigten. Bemerkt sei noch, daß wässeriges freies Hydroxylamin mit Zyaniminokohlensäureester unter Bildung von Oxalendiamidoxim reagiert, für dessen Bildungsweisen wohl nachstehende Phasen anzunehmen sind:

$$\begin{array}{lcl} \overset{\cdot}{C}N & & \overset{\cdot}{C}NOH \\ \overset{\cdot}{C}NH + H_2NOH & = & \overset{\cdot}{C}<\begin{matrix}NH_2\\ N\boxed{H}OH\\ OC_2H_5\end{matrix} \\ \overset{\cdot}{O}C_2H_5 & & \end{array} = \begin{array}{l} \overset{\cdot}{C}NOH \\ \overset{\cdot}{N}H_2 \end{array} + C_2H_5OH.$$

Im Verlauf der geschilderten Reaktion vollziehen sich an ein und demselben Molekül die beiden bekannten Bildungsweisen von Amidoximen, und zwar an der Zyangruppe die durch Tiemann und seine Schüler entdeckte Anlagerung von Hydroxylamin an Nitrile, während am anderen Teil des Moleküls sich die Einwirkung von Hydroxylamin wohl analog der auf Iminoäther gestaltet. Das so erhaltene Oxalendiamidoxim stimmt im Zersetzgp. 196° und in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dizyan[2]) oder Zyananilin[3]) erhaltenen überein. Erfolgreicher als beim Zyaniminokohlensäureester verlief die Oximierung mittels Hydroxylaminchlorhydrat beim Diiminooxalester, den Nef[4]) außer dem bereits erwähnten Zyaniminokohlensäureester zu isolieren vermochte. Hierbei entsteht aber nicht der Diäthylester,

[1]) A. 287, 296.
[2]) B. 22, 1391.
[3]) B. 24, 801.
[4]) A. 287, 296.

$\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \dot{C}NOH \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array}$, der Oxaldihydroxamsäure, $\begin{array}{l} OH \\ \dot{C}NOH \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}H \end{array}$, sondern man erhält den prachtvoll kristallisierenden Äthylester, $\begin{array}{l} NH_2 \\ \dot{C}NOH \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array}$, der Oxaminhydroxamsäure, $\begin{array}{l} NH_2 \\ \dot{C}NOH \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}H \end{array}$, dessen Bildung in folgendem erläutert wird. Während im Diimino-oxalester, $\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \dot{C}NH \\ \dot{C}NH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array}$, der Ersatz der Iminogruppe durch die Oximinogruppe an der einen Hälfte des Moleküls in gewünschter Weise stattfindet,

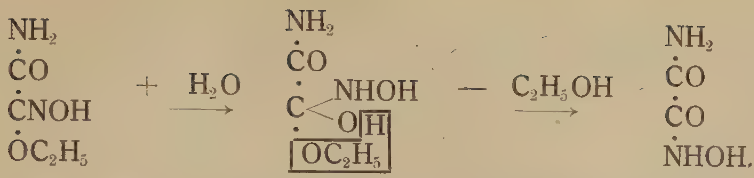
$$\left[\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \dot{C}NH \\ \dot{C}\!<\!\begin{array}{l}\boxed{NH_2} \\ N\boxed{H}OH\end{array} \\ OC_2H_5 \end{array}\right] \cdot HCl = \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \dot{C}NH \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array} + NH_4Cl,$$

spaltet sich an der anderen Molekül-Hälfte statt nochmaliger Oximierung Alkohol nach erfolgter Wasseranlagerung ab:

$$\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \dot{C}NH \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array} \xrightarrow{+\ H_2O} \begin{array}{l} \boxed{OC_2H_5} \\ \dot{C}\!<\!\begin{array}{l}O\boxed{H} \\ NH_2\end{array} \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array} \xrightarrow{-\ C_2H_5OH} \begin{array}{l} NH_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}NOH \\ \dot{O}C_2H_5. \end{array}$$

Die Annahme einer solchen Hydratform des Diiminooxalesters erscheint als berechtigt, da Nef[1]) auf die Hydratbildung des Diiminooxalesters hinweist. Als Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Strukturformel des Esters sei sein Übergang in Oxaminhydroxamsäure angeführt, der sich ungemein leicht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren vollzieht:

[1]) A. 287, 296.



Aus dieser Spaltung, die einer Verseifung gleichkommt, geht deutlich hervor, daß in der aus Diiminooxalester gewonnenen Verbindung der erste Vertreter der bis dahin in der aliphatischen Reihe unbekannten langgesuchten Oxime von Säureestern (Hydroximsäureester) vorliegt.

Waldstein[1]) hatte in der aromatischen Reihe aus der Dikaliumverbindung der Benzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C{<}^{NOK}_{OK}$, Jodäthyl und nachheriges Zerlegen des Reaktionsproduktes, $C_6H_5 \cdot C{<}^{NOK}_{OC_2H_5}$, mit Kohlendioxyd die erste und einzig gebliebene aromatische veresterte Hydroxamsäure gewonnen, die im Gegensatz zu den isomeren N-substituierten Hydroxamsäuren, sogenannten Hydroxamsäureestern, als Benzhydroximsäureäthylester bezeichnet wurde.

Vertreter der letztgenannten Körperklasse darzustellen, beabsichtigte Pinner[2]), wie aus seiner 1884 veröffentlichten Arbeit hervorgeht, und zwar durch Austausch der Iminogruppe gegen die Oximinogruppe in den von ihm entdeckten Iminoäthern, Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung (R'O).RCNH. Er gelangte aber, da er sich des freien Hydroxylamins bediente, zu den bereits durch die Arbeiten von Tiemann bekannten Amidoximen, deren Bildungsweise aus Nitrilen und Hydroxylamin oben erwähnt wurde. Während bei den Anlagerungsprodukten von freiem Hydroxylamin an die Iminoäther die Abspaltung von Alkohol vor der von Ammoniak vorwiegt

$$(R'O)\,RCNH + H_2NOH = R'O \cdot \overset{R}{\underset{NHOH}{C}} \cdot NH_2 = RC(NOH)NH_2 + R'OH.$$

so wird bei Verwendung von Hydroxylaminchlorhydrat in der bei der Darstellung von Oximinokohlensäureester angegebenen Weise

[1]) A. 181, 385, 386.
[2]) B. 17, 184.

die Reaktion im entgegengesetzten Sinne geleitet, worauf Hydroximsäureester resultieren:

$$(R'O)RCNH + H_2NOH \cdot HCl = \left[\begin{array}{c} R \\ R'O \cdot \dot{C} \cdot \boxed{NH_2} \\ \dot{N}\ \boxed{H} OH \end{array}\right] \cdot HCl$$
$$= (R'O)\,RCNOH + NH_4Cl.$$

Diese Methode wird sich zur Darstellung von Hydroximsäureestern als verallgemeinerungsfähig erweisen. So ist der prachtvoll kristallisierende bei 25—26^0 schmelzende Azethydroximsäureäthylester, $\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5O \end{array}\!\!>CNOH$, isoliert worden, der sich durch seine Ätherlöslichkeit von der freien Azethydroxamsäure charakteristisch unterscheidet. Durch verdünnte Säuren wird der Azethydroximsäureester in der Kälte nach einigen Augenblicken in Essigester und Hydroxylaminsalz gespalten (Strukturbeweis):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5O \end{array}\!\!>CNOH + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5O \end{array}\!\!>CO + NH_2OH.$$

Der bereits mehrfach erwähnte Chloryliminokohlensäureester, sowie der ihm entsprechende von Seliwanow entdeckte Bromyliminokohlensäureester, $(C_2H_5O)_2CNBr$, gehören zur großen Klasse der am Stickstoff halogenierten Amino- resp. Iminokörper, die durch die Bezeichnung Chloryl-, Bromyl- und Jodylverbindungen von den am Kohlenstoff halogenierten unterschieden werden. Die Tatsache, daß viele Halogenylverbindungen in Berührung mit Wasser die Reaktionen der unterhalogenigen Säuren geben

$$AcNH\,Hal. + H_2O = Ac\,NH_2 + HO\,Hal.,$$

ließ es Seliwanow zweckmäßig erscheinen, die am Stickstoff halogenierten Körper als Amide der unterhalogenigen Säure aufzufassen.

Der Chloryliminokohlensäureester wird nun durch verdünnte Säuren bereits in der Kälte mit großer Leichtigkeit in Diäthylkarbonat und Monochloramin gespalten,

$$(C_2H_5O)_2CNCl + H_2O = (C_2H_5O)_2CO + NH_2Cl,$$

ein Zerfall, der einerseits als Strukturbeweis des Chlorylesters dient, andererseits für Synthesen nach erfolgtem Austausch des Halogens gegen Reste als wertvoll erscheint,

$$\begin{array}{l} (C_2H_5O)_2\,C\,\vdots\,N\ —Rest. \\ \qquad\qquad\ \ O\,H_2 \end{array}$$

Da aber am Stickstoff das Chlor ungemein fest haftet, so ist seine Reaktionsfähigkeit als sehr gering zu bezeichnen.

Demnach verläuft die Umsetzung mit Jodnatrium, in Azeton gelöst, sehr langsam und unvollkommen.

So wirkt flüssiges Ammoniak z. B. auf den Chloryliminokohlensäureester überhaupt nicht ein, und die große Beständigkeit gegen Alkalien, von denen nachstehende Verbindungen erst bei Siedehitze angegriffen werden, läßt die Art ihrer Entstehung aus Imin und unterhalogenigsaurem Natrium verständlich erscheinen, wobei nach folgender Gleichung Natronlauge frei wird:

$$:CNH + NaO\,Hal. = :CN\,Hal. + NaOH.$$

In der Hoffnung aber, im Jodyliminokohlensäureester, $(C_2H_5O)_2CNJ$, eine Verbindung mit austauschfähigem Halogen zu erhalten, wurde aus Iminokohlensäureester und Kaliumhypojodit der bis dahin unbekannte Jodyliminokohlensäurediäthylester hergestellt.

Was nun die Reaktivität des Jods in der letztgenannten Verbindung betrifft, so sei bemerkt, daß eine Umsetzung mit Natriumazid nicht, wohl aber zum Unterschied vom Chlorylester mit Silbernitrit erfolgt. Indessen mußte aus Gründen, die sich im experimentellen Teil angegeben finden, von der weiteren Untersuchung des Reaktionsproduktes Abstand genommen werden. Die Einführung der Nitrogruppe,

$$(C_2H_5O)_2CNJ + AgNO_2 = AgJ + (C_2H_5O)_2N\,NO_2,$$

sollte zu einer neuen Synthese des Nitramids dienen.

$$\begin{matrix}(C_2H_5O)_2\,C{:}NNO_2\\ O{:}H_2\end{matrix}$$

Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den Beziehungen zwischen den hergestellten Verbindungen und der Beckmannschen Umlagerung einerseits und dem Hofmannschen Abbau andererseits. Die Hydroximsäureester, $\begin{matrix}R\\ R'O\end{matrix}\!>\!CNOH$, erweisen sich hinsichtlich ihrer einen Alkoxylgruppe als Übergangsglieder von den Verbindungen mit zwei $\begin{matrix}RO\\ RO\end{matrix}\!>\!CNOH$ zu denen mit keiner Alkoxylgruppe $\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!>\!CNOH$, die als Ketone bezeichnet werden.

Oximino-kohlensäureester		Hydroxim-säureester		Ketone
$(RO)_2CNOH$	$\longrightarrow$	$R(R'O)CNOH$	$\longrightarrow$	$R_2CNOH.$

Die Stabilität der Verbindungen gegenüber Säuren z. B. nimmt in der Pfeilrichtung zu. Das gleiche ist von den Halogenyliminokohlensäureestern und denen im weiteren Verlauf der Arbeit aus dem freien Azetiminoäthylester und unterhalogenigsaurem Natrium gewonnenen Halogenylazetiminoäthylestern mit Bestimmtheit zu behaupten.

Halogenylimino-kohlensäureester		Halogenylazetimino-äthylester
$(RO)_2CNCl$	$\longrightarrow$	$R(R'O)CNCl.$

Auf Grund vorangegangener Untersuchungen, die auf eine ungemein feste Bindung zwischen Halogen und Stickstoff hindeuten, darf daher wohl auch den bis jetzt in der Literatur als höchst labil bezeichneten Halogenyliminoketonen R_2CNCl ziemliche Stabilität zugesprochen werden. Die Halogenyliminoketone sind von einer großen Zahl von Forschern als noch nicht isolierte Zwischenglieder bei der Beckmannschen Umlagerung angenommen worden, insofern diese mit Chlorwasserstoff oder Säurechloriden ausgeführt wird.

Zuletzt sei noch auf die Bedeutung der Halogenylazetiminoester von einem anderen Gesichtspunkte aus hingewiesen. Der Hofmannsche Abbau der Säureamide zu Aminen mit einem Kohlenstoffatom weniger mit Hilfe von Chlor oder Brom und Alkali verläuft, wie man allgemein annimmt, in folgenden Phasen:

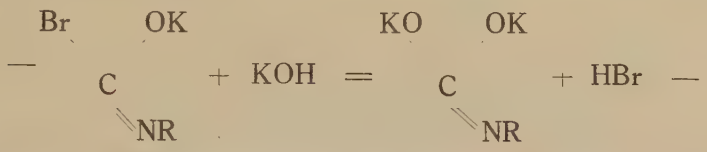
Unter dem Einfluß von Kaliumhydroxyd und Kaliumhypobromit vollzieht sich in der ersten Phase nach erfolgter Desmotropisierung des Säureamids Ersatz des Hydroxylwasserstoffatoms durch Kalium und Umwandlung der nunmehr gebildeten Iminogruppe in die Bromyliminogruppe.

Säureamid		aci-Form des Säureamids, Isoamid.		
$R\!-\!C(=O)\!-\!NH_2$	$\longrightarrow$	$R\!-\!C(\!-\!OH)\!=\!NH$	$\longrightarrow$	$R\!-\!C(\!-\!OK)\!=\!NBr.$

Das entstandene Produkt wird als Bromylisoamidkalium bezeichnet.

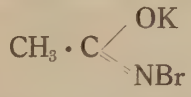
In der darauffolgenden Phase findet der wechselseitige Austausch von Alkyl und Halogen statt, wie man ihn von der Beckmannschen Umlagerung her kennt,

worauf in der 3. und letzten Phase nach Austausch des Halogens gegen die KO-Gruppe

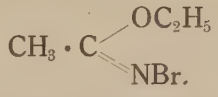


Hydrolyse zu Kaliumkarbonat und Alkylamin eintritt.

Den am Stickstoff monochalogenierten Säureamiden kommt auf Grund der Bildung von Alkalisalzen der Charakter von Säuren zu. Während derartige Alkalisalze aber meist ungemein schwer und nur sehr unrein erhalten werden, liegen die dem Bromylisoazetamidkalium analogen Ester in den dargestellten Halogenylazetiminoäthylestern analysenrein vor:



Bromylisoazetamidkalium



Bromylazetiminoäthylester.

Ob sich an ihnen, gleichwie an den analogen Alkaliverbindungen der Hofmannsche Abbau wird vollziehen lassen, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Experimenteller Teil.

Chloryliminokohlensäurediäthylester
$(C_2H_5O)_2CNCl$.

Dieser Ester wurde nach den Angaben von Sandmeyer[1]) dargestellt und zwar auf folgende Weise:

„80 g Ätznatron und 80 g 96—98 % Zyankalium werden mit 200 g Alkohol und 600 g Wasser vermischt, worauf man unter Kühlung und Turbinieren Chlor einleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich an der Oberfläche eine farblose, stark alkalische Ölschicht ab, die anfänglich aus einem Gemisch von Alkohol und Iminokohlensäureester besteht und sich mit Wasser leicht mischt. Das Einleiten des Chlors wird so lange fortgesetzt, bis rotes Lakmuspapier eben nicht mehr gebläut wird. Länger darf die Chlorierung nicht dauern, weil sonst unter Zersetzung und Gelbfärbung des gebildeten Esters der Geruch nach Chlorstickstoff auftritt, aber auch kürzer darf sie nicht sein, weil sonst die Ausbeute sehr gering wird. Je nach dem Maß der Kühlung scheidet sich an der Oberfläche ein Kristallbrei oder eine Ölschicht ab, die nun aber auf Zusatz von kaltem Wasser, statt sich wie anfänglich zu lösen, sofort kristallisiert." Die Ausbeute des abgesaugten, mit kaltem Wasser gewaschenen und zwischen Filtrierpapier gut getrockneten Rohproduktes beträgt 50 g, d. h. 27 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus warmen wässerigem Alkohol kann der Chlorylester beim Abkühlen in schönen langen Nadeln erhalten werden. Der bis dahin in der Literatur nicht angegebene Siedepunkt des Chloryliminokohlensäurediäthylesters liegt bei 78—80° (12 mm). Der Schmelzpunkt, durch Eintauchen des Thermometers in den frisch destillierten erstarrenden Ester ermittelt, stimmt mit dem von Sandmeyer angegebenen überein, 39°.

[1]) B. 19, 862.

Bemerkt sei noch, daß der Chlorylester sich nur dann längere Zeit unzersetzt aufbewahren läßt, wenn man ihn in einer Pulverflasche mit verdünnter Sodalösung übergießt oder aber, auf einem Tonteller ausgebreitet, über Ätzkali und Phosphorpentoxyd als Trockenmittel in einem schwach evakuierten Exsikkator stehen läßt.

Befolgt man diese Angaben nicht, so findet selbst beim Stehen im Exsiccator über Ätzkali in wenigen Tagen starke Zersetzung des Chlorylesters in Chlorylamin und Kohlensäureester statt.

Über das Verhalten von Chloryliminokohlensäurediäthylester gegenüber Säuren und Alkalien war auf S. 13 bereits die Rede. Hinzuzufügen wäre noch, daß er aus einer wässerigen Lösung von Kaliumhydrosulfid Schwefel abscheidet und mit Thionylchlorid in petrolätherischer Lösung ein in Petroläther unlösliches Öl liefert, das nach einiger Zeit glyzerinartige Konsistenz annimmt. Eine Lösung des wasserfreien Chlorylesters in konzentrierter Schwefelsäure kann auf etwa 120° erhitzt werden, ohne daß eine merkliche Zersetzung des Chlorylesters sich bemerkbar macht.

Chloryliminokohlensäuredimethylester
$(CH_3O)_2CNCl$.

In der gleichen Weise wie der Äthylester nur unter Verwendung von 140 g Methylalkohol wird der bei 20° schmelzende und 63—64° siedende (13 mm) Chloryliminokohlensäuredimethylester gewonnen.[1])

Chlorhaltiges Nebenprodukt.

Unterwirft man die vom Chloryliminokohlensäurediäthylester befreite Lösung der weiteren Chlorierung, so erhält man ein Öl, dessen außerordentlich stechender Geruch vorübergehende Atemnot verursacht. Nach einiger Zeit verwandelt sich das Öl in eine schön kristallisierte chlorhaltige Verbindung von noch unaufgeklärter Konstitution. Es war vorauszusehen, daß das nunmehr nachträglich eingeleitete Chlor auf das bei der Darstellung nebenher sich bildende Urethan einwirken müsse. Dieses wird in der Tat, wie ein einfacher Versuch lehrt, in wässeriger Lösung durch

[1]) B. 19, 862.

Chlor lebhaft angegriffen und bildet ein in Wasser unlösliches Öl, dessen freiwilliges Umwandlungsprodukt mit der oben genannten Verbindung identisch ist. In Alkohol und Äther löslich, schmilzt das Produkt aus heißem Wasser unkristallisiert bei 148 bis 149°. Es zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien unter Braunfärbung und liefert beim Behandeln mit Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, in der Wärme Chlorammonium, wobei der Geruch nach Azetaldehyd auftritt. Bei der Herstellung von 50 g Chloryliminokohlensäurediäthylester erhält man etwa 10 g von diesem chlorhaltigen Urethanderivat. Obschon es nicht das Ziel vorliegender Arbeit war, diese Verbindung genauer zu untersuchen, wurden doch einige Analysen ausgeführt.

0,2150 g Subst.: 24,9 cm³ N (25°, 757 mm Quecksilber [24°]).
0,1690 g Subst.: 19,5 cm³ N (23°, 755 mm Quecksilber [21°]).
0,1813 g Subst.: 0,1149 g Ag Cl.
0,1425 g Subst.: 0,0896 g Ag Cl.

Gef.:
12,9 % N
12,93 % N
15,68 % Cl
15,56 % Cl.

Iminokohlensäurediäthylester
$(C_2H_5O)_2CNH$.

Obschon Sandmeyer diesen Ester entdeckte und die heute gebräuchliche Darstellungsvorschrift von ihm herrührt, hat er so wichtige Eigenschaften desselben übersehen, daß es ein großer Zufall wäre, wenn er die Verbindung in reinem Zustande erhalten haben sollte. Das wird sich aus folgendem ergeben.

Bei der Darstellung des Esters durch Reduktion von reinem Chloryliminokohlensäureester mittels alkalischen Arsenits, wie dies Sandmeyer ausgeführt hat, bildet sich durchaus nicht quantitativ Iminoester, wie er angibt, sondern auch in erheblicher Menge Urethan, das ebenso wie der Iminoester in Wasser löslich ist und durch Kalilauge daraus abgeschieden wird. Zwar ist es zum Unterschied vom Iminokohlensäureester kristallisierbar. Seine Kristallisationsfähigkeit wird aber durch den beigemengten Iminoester aufgehoben und zunächst der Beobachtung völlig ent-

zogen. Erst bei der Destillation im Vacuum zeigt sich, nachdem der erheblich tiefer siedende Iminoester übergegangen ist, beim Abkühlen des Rückstandes das charakteristisch erstarrende Urethan. Nun hat aber Sandmeyer seinen Ester nicht destilliert, sondern nur über festem Ätzkali getrocknet und dann analysiert, freilich nur eine richtige Stickstoffbestimmung angeführt, die, da Urethan 15,7 %, der Iminoester aber nur 11,97 % Stickstoff enthält, allerdings hätte beweiskräftig sein können. Aber Sandmeyer hat einen zweiten, später von Nef erkannten Umstand übersehen, daß nämlich der Iminokohlensäureester nicht als solcher, sondern als Hydrat erhalten wird und sehr große Mengen Wasser enthält.

Wenn auch die Möglichkeit, daß das Hydratwasser durch das von Sandmeyer angewandte Ätzkali als Trockenmittel entfernt wird, nicht von der Hand gewiesen werden kann, so ist andererseits im Auge zu behalten, daß, wenn es nicht vollständig entfernt wurde, der durch die Beimengung von Urethan begründete Überschuß des Stickstoffs wieder vermindert werden konnte. Von diesem Gesichtspunkte aus gibt es zu denken, daß Sandmeyer eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nicht veröffentlicht hat, obschon der Iminokohlensäureester einen ganz neuen Typ vorstellt und sorgfältige Verbrennungen, wie sie Sandmeyer von einer Reihe belangloser Körper ausgeführt hat, sicher am Platze waren. Noch ein weiterer Umstand ist Sandmeyer entgangen, daß nämlich festes Ätzkali sowohl Urethan wie Iminokohlensäureester umwandelt, und zwar ersteres in Kaliumzyanat, das zweite in Urethan und weiterhin in Kaliumzyanat. Daraus geht hervor, daß selbst wenn sein Iminoester frei von Urethan gewesen wäre, er durch die Behandlung mit Kaliumhydroxyd wieder durch Urethan verunreinigt werden mußte und nur dann in reinem Zustande auftreten konnte, wenn das entstandene Urethan sich quantitativ zu Kaliumzyanat umsetzte und außerdem noch schneller als die Bildung von Urethan aus Iminoester stattfand. Alle diese Umstände rechtfertigen das eingangs Gesagte, daß es nur ein großer Zufall sein könne, wenn der von Sandmeyer dargestellte Iminoester ihm in reinem Zustande vorgelegen hat.

Dem entspricht denn auch, daß irgendwelche Konstanten des Iminoesters von Sandmeyer nicht angegeben worden sind.

Nef hat später den Wassergehalt des Iminoesters erkannt, nicht aber den Gehalt des rohen Iminoesters an Urethan, auch nicht den leichten Übergang des Iminoesters in diesen Körper. Unbekannt mit diesen Umwandlungen hat er dem von ihm entdeckten Wassergehalt des Iminoesters keine überwiegende Bedeutung gegenüber den Sandmeyerschen Beobachtungen beimessen können.

Auch Nef ist anscheinend durch seinen Präparaten beigemengtes Urethan wesentlich an der Reindarstellung des Iminoesters gehindert worden. Dahin dürften wohl einige der von ihm gemachten, nicht stimmenden Analysen gedeutet werden. Immerhin ist es ihm doch schließlich gelungen, trotz der ihm fehlenden Kenntnis von der verunreinigenden Beimengung ein Präparat zu erhalten, das analysiert richtige Zahlen lieferte. Doch auch dieses Präparat zeigte bei der Bestimmung des spez. Gewichts eine nicht unbedeutende Abweichung von dem in dieser Arbeit gefundenen Wert:

Nef: 0,948 (23° nach Westphal),
Verfasser: 0,9637 (22°, Pyknometer).

Nach Erkenntnis aller dieser Umstände gestaltete sich die Darstellung des Iminokohlensäureesters wie folgt:

In einem Rundkolben werden 148 g Arsentrioxyd und 400 g Kaliumhydroxyd in 1600 cm^3 Wasser unter Erwärmen gelöst. Die durch Eis-Kochsalzgemisch gut abgekühlte Lösung wird in einem Scheidetrichter von 3 l Inhalt mit 200 g Chloryliminokohlensäurediäthylester versetzt. Das Ganze wird nun bei gewöhnlicher Temperatur tüchtig durchgeschüttelt; doch muß man durch Zugabe von Eisstückchen dafür Sorge tragen, daß die durch die Reaktion eintretende Erwärmung 40° nicht übersteigt. Die Reaktion ist beendet, sobald eine Probe des sich in Ruhe abscheidenden Öles in Wasser, in dem sich Eisstücke befinden, sich vollkommen klar löst. Die abgehobene Schicht wird mehrmals unter Eiskühlung mit festem Kaliumhydroxyd versetzt, wobei sich jedesmal eine große Menge Wasser abscheidet, so daß man mehrmals (etwa 3—4 mal) abheben muß. Scheidet sich auf erneuten Zusatz von festem Ätzkali keine wässerige Schicht mehr ab, so dekantiert man den Ester und trocknet ihn 12 Stunden über entwässertem Natriumsulfat. Hierauf unterwirft man ihn der fraktionierten Destillation, wobei man durch gute Kühlung die durch

Destillation entstehenden Verluste herabzusetzen sucht. Daher verlängert man zweckmäßig das Abflußrohr des Claisenkolbens um ⅔ seiner ursprünglichen Länge, das man mit einem etwa 15 cm langen Liebigschen Kühlermantel versieht. Bei 40° und 12 mm Druck geht der chemisch reine Körper als eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,9637 (22°) (mit Hilfe des Pyknometers ermittelt) über. Der frisch destillierte Ester wird in einer zugeschmolzenen Einschmelzflasche aufbewahrt. Durch 3 bis 4maliges Ausäthern der rückständigen Arsenatlösung erhält man noch Ester. Den Äther der Lösungen läßt man hierauf in einer Kristallisationsschale nach Fritzsch unter dem Abzuge verdunsten und behandelt den Rückstand mit festem Ätzkali und entwässertem Natriumsulfat wie oben beschrieben. Beim Destillieren des durch Ausäthern gewonnenen Produktes erhält man neben Iminoester eine beträchtliche Menge Urethan. Die Ausbeute beträgt etwa 80 g destillierten chemisch reien Iminoester (ca. 52 % der Theorie). Bemerkt sei noch, daß sich außer Kaliumarsenit noch Natriumsulfit und Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) als Reduktionsmittel eignen. Ein Teil des bei 40° (12 mm) übergegangenen Esters, nochmals bei 12 mm destilliert, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1969 g Subst.: 20,3 cm^3 N (17,5° 756 mm Quecksilber)
0,2480 g Subst.: 0,4646 g CO_2,
0,2123 g H_2O.

Für $C_5H_{11}O_2N$:

Ber.:	Gef.:
N 11,97 %	11,87 %
C 51,23 %	51,1 %
H 9,46 %	9,58 %.

Spaltungen des Iminokohlensäurediäthylesters.

a) Durch Wasser: Übergang in Urethan.

2 g Iminokohlensäurediäthylester werden mit 10 cm^3 Wasser 2 bis 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierauf läßt man den Kolbeninhalt in einem Rundstäbchen über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator verdunsten. Die entstandene Menge Urethan (Mischschmelzpunkt 48°) betrug 1,05 g, d. h. 69,1 % der Theorie. Im Kolben trat auch ein schwacher Geruch nach Diäthylkarbonat auf, und während des Kochens entwich wenig Ammoniak.

b) Durch Kalilauge und Kaliumkarbonat.

2 g Iminokohlensäurediäthylester werden mit einer Lösung von 1 g festen Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 10 cm^3 Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach einiger Zeit scheidet sich im Kühlrohr ein Sublimat von Ammoniumkarbonat ab. Die im Kolben befindliche Lösung liefert eingedampft Kaliumkarbonat.

Die gleiche Zersetzung wurde z. B. beim Kochen unter Rückfluß einer Lösung von 2 g Iminoester in 10 cm^3 Wasser mit 1,2 g Kaliumkarbonat (½ Mol.) beobachtet.

c) Durch festes Kaliumhydroxyd: Überführung in Kaliumzyanat

5 g Iminokohlensäurediäthylester werden unter Eiskühlung mit 2,4 g (1 Mol.) feingepulvertem Kaliumhydroxyd versetzt. Man überläßt hierauf bei gewöhnlicher Temperatur das bald erstarrende und sich rotbraun färbende Reaktionsgemisch etwa 3 Tage sich selbst, worauf man es nach dem Waschen mit Äther aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt erweist sich als Kaliumzyanat.

Umwandlung des Iminokohlensäurediäthylesters bei gewöhnlicher Temperatur in ein Zyanursäurederivat.

Der Iminokohlensäurediäthylester, der nach seiner Destillation in einer zugeschmolzenen Einschmelzflasche aufbewahrt wurde, hatte bei Zimmertemperatur nach mehreren Wochen von selbst eine Umwandlung erfahren. Abgesehen von dem unverkennbaren Geruch ist das Umwandlungsprodukt namentlich durch sein Verhalten gegenüber Wasser und Säuren gekennzeichnet. Versetzt man nämlich den Inhalt der Einschmelzflasche mit reichlich Wasser, so fällt, statt vollkommener Mischung mit Wasser in jedem Verhältnis, ein am Grunde des Gefäßes sich sammelndes Öl aus. Der Inhalt der Einschmelzflasche wird nun nach Wasserzusatz unter Eiskühlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wodurch Spaltung noch unveränderten Imoniesters in Ammoniak und Kohlensäurediäthylester und Lösung des Umwandlungsproduktes als Chlorhydrat stattfindet. Nach Entfernen des Diäthylkarbonats durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mittels Äthers fügt man zur wässerigen Lösung kalt gesättigte Sodalösung so lange hinzu, bis kein Auf-

brausen mehr stattfindet, worauf man das abgeschiedene Öl mit Äther etwa zweimal extrahiert. Hat man nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Auszüge mittels entwässerten Natriumsulfates den Äther auf dem Dampfbade abdestilliert, so beginnt der flüssige Rückstand beim Stehen in Eis alsbald zu kristallisieren. In gleichen Teilen Benzol und Petroläther unter Erwärmen gelöst, läßt sich der Körper beim langsamen Erkalten der Lösung in derben, stark lichtbrechenden, wohlausgebildeten Prismen vom Schmp. 98—99° erhalten. Beim Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur geht der Körper in ein feines weißes Pulver über, das in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren, Natron- und Kalilauge aber löslich ist. Aus der Lösung der letzteren wird der Körper durch Ammoniumsulfat gefällt und läßt beim Erhitzen unter teilweiser Sublimation und Ausstoßen von Zyansäuredämpfen einen gelben Körper zurück. Wegen Mangel an Substanz mußte vorläufig die Aufklärung der Konstitution des Umwandlungsproduktes des Iminoesters unterbleiben.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode:

I. 0,1438 g Subst.: 20 cm^3 (= 17,598 g) Benzol, $\triangle$ 0,173°
II. 0,1693 g „ 20 „ „ $\triangle$ 0,204°.

Molekulargewicht:
Gef.: I. 236,2
II. 235,8.

I. 0,1567 g Subst.: 40,8 cm^3 N (17°, 764 mm Quecksilber [19°]).
II. 0,1144 g Subst.: 29,2 cm^3 N (15°, 767 mm Quecksilber [15°]).

Gef.:
I. N 30,37 %
II. N 30,14 %.

Phenylkarbamidokohlensäurediäthylester

$$NHC_6H_5$$
$$\dot{C}O$$
$$\dot{N}C(OC_2H_5)_2.$$

5 g Iminokohlensäurediäthylester werden in etwa 15 cm^3 über Natriumdraht getrocknetem Äther gelöst und mit 5 g Phenylisozyanat versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu weißen

Kristallen, die, mit Äther gewaschen, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 100° zusammensintern und bei 101° schmelzen.

0,2185 g Subst.: 22,5 cm³ N (19°, 758 mm Quecksilber)
0,1997 g Subst.: 0,4454 g CO_2, 0,1185 g H_2O.

Für $C_{12}H_{16}O_3N_2$:

	Ber.:	Gef:
N	11,88 %	11,87 %
C	60,96 %	60,84 %
H	6,83 %	6,64 %.

Phenylthiokarbamidokohlensäurediäthylester

$$\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ \dot{C}S \\ \dot{N}C(OC_2H_5)_2. \end{matrix}$$

4,3 g Iminokohlensäurediäthylester, in etwa 15 cm³ über Natriumdraht getrocknetem Äther gelöst, werden mit 5 g Phenylisothiozyanat versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch etwa 10 Minuten bei Wasserbadtemperatur erwärmt worden ist, wobei Gelbfärbung eintritt, scheidet sich ein Kristallbrei ab, der, mit wenig Äther gewaschen, weiße Farbe annimmt. Schmp. des aus Alkohol umkristallisierten Produktes 117—118°.

0,1956 g Subst.: 18,9 cm³ N (19°, 765 mm Quecksilber)
0,2089 g Subst.: 0,4353 g CO_2, 0,1206 g H_2O.

Für $C_{12}H_{16}O_2N_2S$:

	Ber.:	Gef.:
N	11,13 %	11,22 %
C	57,07 %	56,91 %
H	6,39 %	6,47 %.

Oximinokohlensäurediäthylester

$(C_2H_5O)_2CNOH$.

Sandmeyer[1]) hatte bereits versucht, den Oximinokohlensäurediäthylester zu erhalten, indem er Iminokohlensäurediäthylester mit einer absolut alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zusammenbrachte. Obschon sich eine rasche Umsetzung vollzieht, gelang es Sandmeyer nicht, den Oximinokohlensäureester zu fassen. Indessen wurde in vorliegender Ar-

[1]) B. 19, 862.

beit diese Verbindung isoliert nach einer Methode, die sich, wie es scheint, allgemein für die Umwandlung solcher Iminokörper in die Oximinokörper eignet, auf Grund folgender Überlegungen. Beim Vermischen von Iminokohlensäureester mit einer absolut alkoholischen Lösung — angewandt wurde Methylalkohol — von Hydroxylaminchlorhydrat entsteht ein sofortiger Ausfall von Chlorammonium.

Beim Eindampfen der vom Niederschlage abfiltrierten alkoholischen Lösung unter vermindertem Druck hinterblieb neben etwas Hydroxylaminchlorhydrat ein Öl. Wurde dieses der fraktionierten Destillation bei 12 mm unterworfen, so zeigten der unscharfe Siedepunkt innerhalb der Temperaturen 80—120°, ferner nachstehende Stickstoffbestimmungen einiger Fraktionen — (80—92°; 15,76 % N), (96—106°; 13,97 % N), (107°; 11,59 % N) —, daß es sich um keine einheitliche Substanz handelte, da der für den Oximinokohlensäureester geforderte Stickstoffgehalt 10,52 % N beträgt. Mannigfach wurden die Versuchsbedingungen abgeändert, sie aber zu beschreiben wäre zwecklos, da sie ebensowenig wie die bereits erwähnte Methode zum Ziele führten. Der Umstand aber, daß selbst bei Anwendung äquimolekularer Mengen von Iminoester und Hydroxylaminchlorhydrat die Reaktion nicht quantitativ verläuft — etwas unverändertes Hydroxylaminchlorhydrat blieb, wie oben erwähnt, beim Einengen der alkoholischen Lösung stets zurück — ließ vermuten, daß eben dieses Hydroxylaminchlorhydrat, zumal bei erhöhter Temperatur, auf das Reaktionsprodukt zersetzend einwirken würde. Die Überlegung zeigte sich von Erfolg gekrönt, als unter Ausschluß von Alkohol ein Lösungsmittel für den Iminoester, resp. Oximinoester, gewählt wurde, worin Hydroxylaminchlorhydrat unlöslich ist. Durch Schütteln einer wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit einer ätherischen von Iminokohlensäurediäthylester gelingt es leicht, den Oximinokohlensäurediäthylester zu gewinnen, zu dessen Darstellung man folgendermaßen verfährt.

a) Darstellung aus Iminokohlensäurediäthylester.

In einer Stöpselflasche wird eine Lösung von 10 g Iminokohlensäurediäthylester in etwa 30 cm^3 Äther mit einer eiskalten konzentrierten wässerigen Lösung von 6 g (1 Mol.) Hydroxylamin-

chlorhydrat etwa 5 Minuten unter wiederholter Kühlung mit Eis geschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgehoben und die rückständige wässerige Lösung noch 4—5 mal ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers auf dem Dampfbade ein grünlich gefärbtes Öl, das im Eiskochsalzgemisch nach einigem Reiben mit dem Glasstabe unter Bildung zierlicher Nädelchen vollständig erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3,5 g d. h. 30,1 % der Theorie.

b) Darstellung aus Chloryliminokohlensäurediäthylester.

Eine bei Wasserbadtemperatur hergestellte Lösung von 14 g wasserfreiem Kaliumkarbonat (1½ Mol.) in 15 cm³ Wasser, sowie eine bei Zimmertemperatur bereitete Lösung von 27,4 g Hydroxylaminchlorhydrat (6 Mol.) werden, zuvor durch ein Eiskochsalzgemisch abgekühlt, in einer tubulierten Flasche von 500 cm³ Inhalt mit einer kalten Lösung von 10 g Chloryliminokohlensäureester[1]) in 50 cm³ Äther und 50 g gemahlenem Eis unter Verwendung eines Rückflußkühlers auf der Maschine langsam geschüttelt. Nach etwa 45 Minuten tritt Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, die, sobald man mit größeren Mengen, etwa 50 g Chlorylester auf einmal, arbeitet, recht erheblich ist und durch erneuten Zusatz von gemahlenem Eis herabgesetzt werden muß. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet, die ätherische Schicht wird abgehoben und die rückständige wässerige Lösung noch 6—7 mal ausgeäthert. Die Ausbeute des ziemlich reinen Rohproduktes beträgt 7,1 g, d. h. 80 % der Theorie. In viel siedendem Petroläther gelöst, kann der rohe Oximinokohlensäurediäthylester durch Einstellen der petrolätherischen Lösung in ein Eiskochsalzgemisch in weißen Nädelchen erhalten werden. Diese im Eistrichter[2]), der mit einem Eiskochsalzgemisch angefüllt wird, abfiltriert, mit etwas eiskaltem Petroläther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet, schmelzen analysenrein bei 37°.

[1]) Man bediene sich nur frisch hergestellten Esters, da mehrere Wochen lang aufbewahrter nicht mehr reagiert.

[2]) Infolge des anhaftenden Petroläthers beginnen die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur zu schmelzen.

In seinem Geruch erinnert der Oximinoester schwach an Diäthylkarbonat, ist schwerlöslich in Petroläther, leichtlöslich in Benzol, Alkohol, Äther und Wasser, aus dem er durch Erwärmen, in der Kälte durch Chlorkalzium oder Kaliumkarbonat, nicht aber durch Natronlauge abgeschieden wird. Der analysenreine Oximinokohlensäureester destilliert unter geringer Zersetzung bei 105° (12 mm). Er reduziert wässerige Silbernitratlösung, verhält sich gegen Lakmus neutral und wird durch verdünnte Säuren bereits bei gewöhnlicher Temperatur sofort in Diäthylkarbonat, das in Tropfen auf der Oberfläche schwimmt, sowie Hydroxylaminsalz, mittels o-Nitrobenzaldehyds nachgewiesen, gespalten. (Strukturbeweis). Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in eine Lösung des Esters in Tetrachlorkohlenstoff erhält man Hydroxylaminchlorhydrat.

Der einmal aus Petroläther umkristallisierte Oximinoester lieferte folgende Analysenzahlen:

0,2207 g Subst.: 19,5 cm^3 N (18°, 767 mm Quecksilber)
0,2305 g Subst.: 0,3803 g CO_2, 0,1730 g H_2O.

Für $C_5H_{11}O_3N$:

Ber.:	Gef.:
N 10,52 %	10,34 %
C 45,08 %	45,00 %
H 8,32 %	8,39 %.

Oximinokohlensäuredimethylester

$(CH_3O)_2CNOH$.

Eine bei Wasserbadtemperatur bereitete Lösung von 16,8 g (1½ Mol.) wasserfreien Kaliumkarbonat in 18 cm^3 Wasser, sowie eine bei Zimmertemperatur hergestellte Lösung von 33,8 g Hydroxylaminchlorhydrat (6 Mol.) werden mittels eines Eiskochsalzgemisches gut abgekühlt und mit einer ätherischen Lösung von 10 g Chloryliminokohlensäuredimethylester unter Zusatz von 50 g gemahlenem Eis in einer tubulierten Flasche 1½ Stunden auf der Maschine langsam geschüttelt. Durch 6—7maliges Ausäthern erhält man den einen Teil des gebildeten Oximinomethylesters. Durch 24stündiges Extrahieren der rückständigen wässerigen Lösung mittels eines Extraktors kann man den anderen Teil des sehr leicht in Wasser, Benzol, Alkohol und Äther löslichen Esters

gewinnen. Ausbeute an Rohprodukt: 6,2 g, d. h. 73 % der Theorie. Wie sein höheres Homologe aus siedendem Petroläther umkristallisiert, schmilzt der Ester bei 70° und ergab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1235 g Subst.: 14,2 cm^3 N (22°, 771 mm Quecksilber [19°]).
0,1255 g Subst.: 0,1570 g CO_2, 0,0774 g H_2O.

Für $C_3H_7O_3N$:

	Ber.:	Gef.:
N	13,33 %	13,23 %
C	34,26 %	34,12 %
H	6,75 %	6,901 %.

Zyaniminokohlensäureäthylester und Diiminooxalsäurediäthylester

$$\begin{array}{l} CN \\ \dot{C}NH \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \dot{C}NH \\ \dot{C}NH \\ \dot{O}C_2H_5. \end{array}$$

Diese Verbindungen wurden nach den Angaben von Nef [1]) dargestellt, und zwar auf folgende Weise:

„Leitet man einen ziemlich raschen Chlorstrom unter Turbinieren in eine auf — 5 bis — 10° abgekühlte Lösung von 50 g Zyankalium in 400 g Wasser und 100 g Äthylalkohol, so tritt Absorption ohne merkliche Erwärmung ein. Die Lösung färbt sich gelb, und gegen Ende wird sie durch ausgeschiedenes Chlorkalium trübe und braun gefärbt. Sobald die stark nach Chlorzyan riechende Lösung nur noch schwach alkalisch oder neutral reagiert, was gewöhnlich in 40—60 Minuten der Fall ist, wird sie mit Äther fünfmal extrahiert. Die ätherische Lösung wird, um den Alkohol zu entfernen, dreimal mit wenig Wasser gewaschen und dann mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chlorzyans und Äthers erhält man regelmäßig 30 bis 35 g eines braunen Öles. Dieses besteht aus einem Gemisch von etwa sechs Teilen Zyaniminokohlensäureester und einem Teil Diiminooxalester, die, da ein Unterschied von 30° in den Siedepunkten vorhanden ist, leicht durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck getrennt werden können.

[1]) A., 287, 296.

Siedepunkt des Zyaniminokohlensäureäthylesters:
46—47° (27 mm).
Siedepunkt des Diiminooxalsäurediäthylesters:
75° (25 mm).

Nur kurze Zeit sind selbst die frisch destillierten Ester haltbar, da sehr bald starke Braunfärbung auftritt. Wie in vorliegender Arbeit gefunden wurde, lassen sie sich aber längere Zeit ziemlich unzersetzt im Eisschrank aufbewahren.

Reaktionsprodukt zwischen Zyaniminokohlensäureäthylester und Phenylisozyanat.

8,5 g Zyaniminokohlensäureäthylester in über Natrium getrocknetem Petroläther gelöst, werden mit 10 g Phenylisozyanat (1 Mol.) in einer Einschmelzflasche versetzt, die man hierauf zuschmilzt. Nach etwa 20 Stunden hat sich am Grunde der Einschmelzflasche ein Öl abgeschieden, das bei einigem Schütteln zu kristallisieren beginnt. Nach etwa 3 Tagen wird die Flasche geöffnet, der Petroläther abgegossen und die ausgeschiedenen Kristalle zwecks Entfernung unverbrauchten Phenylisozyanats mit warmem, über Natrium getrocknetem Petroläther zweimal ausgezogen. Hierauf wird die Flasche zerschlagen, ihr Inhalt im Mörser zerkleinert und mit über Natrium getrocknetem Äther mehrmals gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 4,6 g. Schmelzpunkt des zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisierten Produktes 184°.

0,1462 g Subst.: 19,1 cm^3 N (25°, 761 mm Quecksilber)
0,1734 g Subst.: 0,3961 g CO_2, 0,0944 g H_2O.

Für $C_{10}H_{12}N_2O_2$:

	Ber.:	Gef.:
N	14,63 %	14,65 %
C	62,5 %	62,32 %
H	6,25 %	6,09 %.

Als erstes Reaktionsprodukt wäre eine Verbindung von der Zusammensetzung: $\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ \dot{C}O \\ \dot{N}C(CN)OC_2H_5 \end{matrix}$ zu erwarten gewesen. Nach der Analyse liegt indessen eine Substanz vor, die sich von der erwarteten dadurch unterscheidet, daß sie an Stelle der Zyangruppe

ein Wasserstoffatom trägt. Diese Erscheinung steht wahrscheinlich in einer Reihe mit den Verwandlungen des Zyaniminoesters und der Leichtigkeit der Abspaltung der Zyangruppe aus manchen organischen Verbindungen. Die Aufklärung der Reaktion bedarf noch einiger Untersuchungen, auf die in vorliegender Arbeit verzichtet wurde. Bemerkt sei noch, daß man nach Behandlung des erwähnten Reaktionsproduktes mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur ein weißes, bei 210° schmelzendes Produkt von gleichem Stickstoffgehalt erhält.

Bis-phenylkarbamidooxalsäurediäthylester

$C_2H_5O \cdot CN \cdot CO\ (NHC_6H_5)$
$C_2H_5O \cdot \dot{C}N \cdot CO\ (NHC_6H_5)$.

3 g Diiminooxalester, in etwa 15 cm³ über Natriumdraht getrocknetem Äther gelöst, werden mit 5 g Phenylisozyanat in einer Einschmelzflasche versetzt, die man hierauf zuschmilzt. Nach einiger Zeit haben sich Kristalle abgeschieden, die mit absolutem Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert bei langsamem Erhitzen bei 238°, bei schnellem bei 245—246° unter Zersetzung schmelzen. Bemerkt sei noch, daß bei Verwendung von Petroläther an Stelle von Äther als Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit ungemein verzögert wird. Das einmal aus absolutem Alkohol umkristallisierte Produkt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1836 g Subst.: 23,6 cm³ N (22°, 757 mm Quecksilber)

Für $C_{20}H_{22}O_4N_4$:

Ber.:	Gef.:
14,66 %	14,58 %.

Oxaminhydroximsäureäthylester

NH_2
$\dot{C}O$
$\dot{C}NOH$
$\dot{O}C_2H_5$.

Zu einer in einer Stöpselflasche befindlichen, durch Eis abgekühlten Lösung von 3,6 g Hydroxylaminchlorhydrat (1½ Mol.) in 10 cm³ Wasser fügt man 5 g in Äther gelösten Diiminooxalester. Hierauf schüttelt man den Inhalt der verschlossenen Stöpsel-

flasche bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10—15 Minuten kräftig durch. Die ätherische Schicht wird abgehoben und die rückständige wässerige Lösung 7—8 mal ausgeäthert. Die über entwässertem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdampfen des Äthers auf dem Dampfbade ein gelblich gefärbtes Öl, das in Eis nach einigem Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ (4,3 g). In Wasser, Alkohol, Äther, Azeton, Benzol sehr leicht, in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol schwer löslich, läßt sich der Ester aus einem Gemisch von 1 Volumteil Benzol und 2 Volumteilen Ligroin in prachtvollen, zu Büscheln vereinigten weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 99° erhalten. Das zweimal aus Benzol-Ligroin umkristallisierte Produkt lieferte als Lösungsmittel folgende Analysenzahlen:

0,1458 g Subst.: 27,2 cm^3 N (25°, 759 mm Quecksilber),
0,1513 g Subst.: 27,9 cm^3 N (20,05°, 753 mm Quecksilber),
0,1804 g Subst.: 0,2416 g CO_2, 0,1007 g H_2O.

Für $C_4H_8O_3N_2$:

	Ber.	Gef. I.	Gef. II.
N	21,21 %	20,92	20,89 %
C	36,34 %	36,53	— %
H	6,11 %	6,25	— %.

Der Ester ist gegen siedendes Wasser beständig, geht jedoch bei Anwesenheit von Säure in der Wärme sehr bald unter Alkoholabspaltung in Hydroxyloxamid (Strukturbeweis) über, Vorgänge, die man in folgender Weise beobachten kann. Selbst dann voraufgegangenem Sieden gibt die kalte wässerige Lösung des Esters mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Ferrichlorid eine prächtige Violettfärbung, die nunmehr beim Erwärmen infolge des sauer reagierenden Ferrichlorids in Rot übergeht, wodurch die Bildung von Hydroxyloxamid angezeigt wird.

Überführung des Oxaminhydroximsäureäthylesters in Hydroxyloxamid

NH_2
$\dot{C}O$
$\dot{C}O$
$\dot{N}HOH$.

In einem Rundschälchen werden 2 g Oxaminhydroximsäureäthylester in 10 cm³ Wasser gelöst und unter Zusatz von 5 cm³ verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Den Inhalt des Rundschälchens übergießt man hierauf mit etwa 5 cm³ Wasser und dampft abermals zur Trockne. Der Rückstand, aus heißem Wasser umkristallisiert, stimmt in Schmp. (159°), Kristallform, Löslichkeitsverhältnissen und seinen chemischen Eigenschaften mit dem von Schiff und Monsacchi[1]) dargestellten Hydroxyloxamid völlig überein.

Azethydroximsäureäthylester
$CH_3 \cdot C(NOH)OC_2H_5$.

In einer Stöpselflasche kühlt man mittels eines Eiskochsalzgemisches eine Lösung ab, die man aus 23 g (2 Mol.) wasserfreiem Kaliumkarbonat in 50 cm³ Wasser bei Wasserbadtemperatur herstellt. Sind 10 g Azetiminoäthylesterchlorhydrat unter weiterer Kühlung in die Pottasche-Lösung eingetragen, so nimmt man aus der Kältemischung die Stöpselflasche heraus, deren Inhalt man etwa 10 Minuten kräftig schüttelt. Den abgeschiedenen Iminoäther äthert man zweimal aus und wäscht die vereinigten ätherischen Auszüge dreimal mit etwa 3 cm³ Wasser. Die ätherische Lösung wird hierauf zu einer mittels eines Eiskochsalzgemisches abgekühlten, in einer Stöpselflasche befindlichen Lösung von 7,1 g (1¼ Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat in 25 cm³ Wasser gegossen. Hat man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur 10—15 Minuten kräftig durchgeschüttelt, so werden die ätherische Schicht und die drei ätherischen Auszüge der rückständigen wässerigen Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers auf dem Dampfbade geht der Ester bei der Destillation unter vermindertem Druck (13 mm) bei 59—60° als ein farbloses, angenehm riechendes Öl über, das beim Stehen in Eis und einigem Reiben mit dem Glasstabe zu weißen Nadeln erstarrt, die bei 25—26° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 5,5 g, d. h. 66,3 % der Theorie. In Wasser und organischen Lösungsmitteln löslich, wird der Ester durch verdünnte Säuren in der Kälte nach einigen Augenblicken in Essigsäureäthylester und Hydroxylaminsalz ge-

[1]) A. 288, 314. — W. Steinkopf, J. pr. 81, 127.

spalten (Strukturbeweis). Mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff übergossen, löst sich der Ester mit einer bei Wasserbadtemperatur beständigen wunderbaren blauen Farbe und wird durch Ferrichlorid in wässeriger Lösung gleich der freien Säure, aber nicht so stark wie diese, rot gefärbt, von der er sich durch die Leichtlöslichkeit in Äther unterscheidet. Bemerkt sei noch, daß der Ester einen angenehmen, entfernt an Essigester erinnernden Geruch besitzt. Der zweimal destillierte Azethydroximsäureäthylester lieferte folgende Analysenzahlen:

0,1453 g Subst.: 17,0 cm³ N (20 °, 763 mm Quecksilber [20 °]),
0,1967 g Subst.: 0,3354 g CO_2, 0,1541 g H_2O.

Für $C_4H_9O_2N$:

Ber.:	Gef:
N 13,59 %	13,45 %
C 46,56 %	46,50 %
H 8,80 %	8,77 %.

Auch wurde versucht, das niedrigste Glied der Reihe, den Formhydroximsäuremethylester, darzustellen.

Nach dem Eintragen von Formiminomethylesterchlorhydrat unter guter Kühlung in eine, freies Alkali enthaltende wässerige Hydroxylaminlösung reagiert die wässerige Lösung mit Ferrichlorid unter Bildung einer sehr intensiven blauen Farbe. Extrahiert man die wässerige Lösung mittels eines Extraktors etwa 30 Stunden, so erhält man statt des Esters die freie Hydroxamsäure. Beim Konzentrieren einer ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator, die durch Ausschütteln der wässerigen Lösung im Scheidetrichter erhalten war, erfolgte nach Verdunsten des Äthers eine plötzliche Zersetzung des nur geringen Rückstandes unter Bildung eines gelblichen Dampfes, wobei der obere Teil des Exsiccator etwa ½ m hochgeschleudert wurde und der porzellanene Einsatz im Exsiccator zerbarst.

Jodyliminokohlensäurediäthylester
$(C_2N_5O)_2CNJ$.

In einer braunen Stöpselflasche von 250 cm³ Inhalt werden 7 cm³ 33 % Kalilauge (2 Mol.) mit 100 cm³ Wasser verdünnt und mittels eines Eiskochsalzgemisches abgekühlt. Scheiden sich die ersten Eiskristalle in der Stöpselflasche aus, so fügt man 3 g

Iminokohlensäurediäthylester, sowie eine eiskalte Lösung von 6,6 g Jod (2 Atome) in 8 g Jodkalium und 50 cm³ Wasser portionsweise unter Schütteln hinzu. Zunächst verschwindet die Jodfarbe, und es scheidet sich der eigelbe Jodylkörper aus, dessen Farbe nach den zuletzt zugegebenen Portionen der Jodjodkaliumlösung in eine braune umschlägt. Man äthert hierauf das Reaktionsgemisch mit über Natriumdraht getrocknetem Äther aus, schüttelt nach Ablassen der wässerigen Schicht die braun gefärbte ätherische im Scheidetrichter mit etwas Quecksilber, bis sie gelb geworden, worauf sie mit noch etwas Wasser gewaschen in einer braunen Stöpselflasche über wasserfreier Pottasche getrocknet wird. So aufbewahrt ist der Ester viel länger als in fester Form haltbar. Beabsichtigt man den Jodylkörper in festem Zustande zu gewinnen, so verdunstet man den Äther nach Fritsch unter dem Abzug und trocknet den zu Krusten erstarrenden Jodylester über festem Ätzkali in einem braunen, nur wenig evakuierten Exsiccator. Nach 1½ Stunden beginnt der Ester sich unter Zersetzung braun zu färben. Empfehlenswert ist es wegen der Lichtempfindlichkeit des Esters, die Arbeiten bei gedämpftem Tageslicht auszuführen.

Durch Natriumthiosulfat wird der Jodylester zu Iminokohlensäureester reduziert, beim Schütteln mit Quecksilber leicht dehalogeniert und durch verdünnte Säuren in der Kälte sofort in kohlensaures Äthyl und Jodylamin gespalten, das sich von dem ihm gleich aussehenden Jod durch seine Unlöslichkeit in Petroläther und Chloroform unterscheidet. Bereits Ammoniakdämpfe genügen, um aus ihm in trockenem Zustande heftig explodierenden Jodstickstoff abzuscheiden.

0,3916 g Subst.: 17,9 cm³ N (18°, 755 mm Quecksilber [19°]).

Für $C_5H_{10}O_2NJ$:

Ber.:	Gef.:
N 5,76 %	5,24 %.

Umsetzung des Jodyliminokohlensäurediäthylesters mit Silbernitrit.

Der Jodyliminokohlensäureester reagiert in ätherischer Lösung mit portionsweise hinzugefügtem trocknem und feingepulvertem Silbernitrit quantitativ unter Bildung von Jodsilber.

Durch Auskochen des Niederschlages mit absolutem Alkohol gelingt es nur wenig, eine 46,3 % Silber und 20,24 % N haltige kristallisierte Verbindung zu isolieren, von deren weiterer Untersuchung aber wegen der schlechten Ausbeute Abstand genommen werden mußte.

Chlorylacetiminoäthylester

$CH_3 \cdot C(NCl)OC_2H_5$.

Herstellung einer alkalischen Hypochloritlösung: Man löst 100 g Natriumhydroxyd (3 Mol.) in etwa 400 cm^3 Wasser und gießt die Lösung in eine braune Stöpselflasche (550 cm^3), deren Inhalt man zuvor mittels einer Mensur durch Ausmessen mit Wasser bis dicht unterhalb des Glasstöpsels bestimmt. Hat man in die Natronlauge unter Kühlung mittels eines Eis-Kochsalzgemisches 55 g Chlor (2 Atome), durch Gewichtszunahme festgestellt, langsam eingeleitet, so füllt man die Flasche bis dicht unterhalb des Glasstöpsels mit Wasser auf und schüttelt den Inhalt der Flasche kräftig durch. Die Lösung enthält dann 57,8 g Natriumhypochlorit und 33,3 g freies Natriumhydroxyd, d. h. auf je ein Molekül Natriumhypochlorit ein Molekül freies Natriumhydroxyd.

In eine Stöpselflasche gießt man soviel obiger Lösung, als einem Gehalt von 7 g Natriumhypochlorit entspricht, verdünnt darauf mit 100 cm^3 Wasser, kühlt die Lösung im Eiskochsalzgemisch ab und trägt 10 g Azetiminoäthylesterchlorhydrat unter weiterer Kühlung allmählich ein. Ist alles Chlorhydrat eingetragen, so verschließt man die Stöpselflasche und schüttelt ihren Inhalt 3—4 Minuten kräftig durch. Man ätherт den sich abscheidenden Chlorylkörper zweimal aus und trocknet die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat. Die Reaktion verläuft quantitativ. Nach dem Abdestillieren des Äthers auf dem Dampfbade siedet das zurückbleibende Öl bei 27° (12 mm), bei 48° (36 mm). Bei der Destillation hat man für gute Kühlung Sorge zu tragen. Vgl. die Destillation von Iminokohlensäurediäthylester. Bei gewöhnlichem Druck geht der Ester bei 127/128° nicht ganz unzersetzt über, da sich bei der Analyse ein zu niedriger Stickstoffgehalt (10,88 %) ergab. Der Ester stellt ein in organischen Lösungsmitteln lösliches, in Wasser unlösliches, farbloses, eigenartig riechendes Öl dar, das durch verdünnte Säuren in der Kälte nach einigen Augenblicken unter Bildung von Mono-

chloramin und Essigsäureäthylester gespalten wird. (Strukturbeweis.)

0,1350 g Subst.: 13,4 cm^3 N (16 °, 767 mm Quecksilber [17 °]).
0,2785 g Subst.: 0,4017 g CO_2, 0,1618 g H_2O.
0,3158 g Subst.: 0,3736 g Ag Cl.

Für C_4H_8ONCl:

	Ber.:	Gef.:
N	11,53 %	11,66 %
C	39,495 %	39,34 %
H	6,64 %	6,5 %
Cl	29,18 %	29,27 %.

Auch wurde versucht, das niedrigste Glied der Reihe, den Chlorylformiminomethylester, darzustellen. Beim Eintragen von festem, frisch bereitetem Formiminomethylesterchlorhydrat in die mittels eines Eiskochsalzgemisches auf — 10 ° abgekühlte turbinierte Lösung von alkalischem Natriumhypochlorit tritt indessen völlige Zersetzung unter Gasentwicklung von Monochloramin ein. Es sei noch darauf hingewiesen, daß weit günstiger der Versuch, Azetamidin zu chlorylieren, verläuft, wobei man einen wasserlöslichen Körper erhält, der sich auf Zusatz von Kalilauge aus seiner wässerigen Lösung in Tropfen abscheidet und beim Stehen in Eis zu wachsartigen Kristallen erstarrt.

Bromylacetiminoäthylester

$CH_3 \cdot C(NBr)OC_2H_5$.

In einer Stöpselflasche werden 25 cm^3 30 % Natronlauge (9,7 g Natriumhydroxyd, 2 Mol. enthaltend), die zuvor mit 150 cm^3 Wasser verdünnt werden, mittels eines Eiskochsalzgemisches abgekühlt. Haben sich Eiskristalle in der Stöpselflasche abgeschieden, so trägt man unter weiterer Kühlung und Bewegen der Flasche 10 g Azetiminoäthylesterchlorhydrat allmählich ein. Ist alles Chlorhydrat eingetragen, so verschließt man die Flasche und schüttelt ihren Inhalt kräftig durch. Hierauf erfolgt portionsweise Zugabe einer Lösung von 12,9 g (= 4,2 cm^3) Brom (2 Mol.) in 50 cm^3 Wasser und 14 g Bromkalium, wobei man für gute Kühlung und Bewegen der Flasche Sorge zu tragen hat. Hat man alle Brombromkaliumlösung eingetragen, so verschließt man die Stöpselflasche, schüttelt ihren Inhalt kräftig durch und äthert das

Reaktionsgemisch im Scheidetrichter aus, an dessen Grunde sich der Ester zum größten Teil befindet. Die ätherische Lösung wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Die Reaktion verläuft quantitativ. Das nach dem Abdestillieren des Äthers auf dem Dampfbade zurückbleibende Öl siedet bei 39—40° (13 mm) und bei 45° (17 mm). Nach einmaliger Destillation ist der Ester meist schwach gelblich gefärbt und durch einige Kriställchen, wahrscheinlich Ammoniumbromid, verunreinigt. Nach nochmaliger Destillation erhält man den Ester als eine schwere, farblose, in Wasser unlösliche, in organischen Lösungsmitteln lösliche, zu Tränen reizende Flüssigkeit. Zur Analyse war der Ester dreimal destilliert worden. Bemerkt sei noch, daß dieser Ester mit Silbernitrit unter Bildung von Bromsilber reagiert.

0,1897 g Subst.: 14,3 cm³ N (18°, 746 mm Quecksilber [20°]).
0,2089 g Subst.: 0,2369 g Ag Br.

Für C_4H_8ONBr:

	Ber.:	Gef.:
N	8,44 %	8,54 %
Br	48,15 %	48,26 %.

Darstellung von Jodylacetiminoäthylester
$CH_3 \cdot C(NJ)OC_2H_5$.

13 cm³ 30 % Natronlauge (5 g festes Natriumhydroxyd enthaltend) werden in einer braunen Stöpselflasche mit 100 cm³ Wasser verdünnt und im Eiskochsalzgemisch abgekühlt, worauf man unter weiterer Kühlung 5 g Azetiminoäthylesterchlorhydrat einträgt. Ist alles eingetragen, so schüttelt man den Inhalt der Flasche kräftig durch und fügt unter Kühlung eine eiskalte Lösung von 5,3 g Jod in 50 cm³ Wasser und 7 g Jodkalium portionsweise hinzu. Nach Zugabe der Jodkaliumlösung schüttelt man den Inhalt der Flasche abermals kräftig durch, äthert das Reaktionsgemisch mit über Natriumdraht getrocknetem Äther aus und trocknet die hellgelb gefärbte ätherische Lösung mit wasserfreiem Kaliumkarbonat. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, das sich gleich dem Jodyliminokohlensäureester verhält. Dieser Ester wurde nicht analysiert.

Vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Oktober 1911 begonnen und im Februar 1913 beendet.

Es sei mir gestattet, Seiner Exzellenz, Herrn Wirklichen Geheimen Rat Prof. Dr. Emil Fischer für das mir bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Ganz besonders danke ich Herrn Privatdozenten Dr. Houben, der mir die Anregung zu vorliegender Arbeit gab und mich im Verlauf derselben aufs liebenswürdigste unterstützte.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Erich Kurt Julius Schmidt, evangelischer Konfession, Sohn des Gemeindeschulrektors Julius Schmidt, wurde am 23. Juli 1890 zu Berlin geboren. Nach bestandener Reifeprüfung, Ostern 1909, am Luisenstädtischen Gymnasium zu Berlin, wurde er an der hiesigen Universität immatrikuliert, studierte in den beiden ersten Semestern Mathematik, Physik und Botanik, vom dritten Semester ab, Ostern 1910, insbesondere Chemie. Im Februar 1911 bestand er das praktische Verbandsexamen, das mündliche im November desselben Jahres, beide am hiesigen I. Chemischen Institut. Von Oktober 1910 bis April 1911 bekleidete er daselbst die Stelle als Famulus, im darauffolgenden Semester das Amt als Hilfsassistent und ist seit Oktober 1913 als Vorlesungsassistent am I. Chemischen Institut tätig. Die Promotionsprüfung bestand er am 13. November 1913.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren:

Börnstein, Claußen, Dessoir, Dziobek, E. Fischer, Gabriel, Heymons, Liebisch, Rubens, F. E. Schulze, Schwendener, Wahnschaffe.

Druck von Gerhard Stalling, Oldenburg i. Gr.